

Bibliographic Information

Production of polyoxyalkylene polyols using combinations of multimetal cyanides and acid compounds as catalysts. Baum, Eva; Grosch, Georg Heinrich; Harre, Kathrin; Winkler, Juergen. (BASF A.-G., Germany). Ger. Offen. (2001), 10 pp. CODEN: GWXXBX DE 10001779 A1 20010719 Patent written in German. Application: DE 2000-10001779 20000118. CAN 135:107741 AN 2001:523529 CAPLUS (Copyright 2005 ACS on SciFinder (R))

Patent Family Information

<u>Patent No.</u>	<u>Kind</u>	<u>Date</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
DE 10001779	A1	20010719	DE 2000-10001779	20000118
WO 2001053381	A1	20010726	WO 2001-EP323	20010112
W: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM				
RW: GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW, AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR, BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG				

Priority Application

DE 2000-10001779	A	20000118
------------------	---	----------

Abstract

Acid compds. improve the activity of multimetal cyanides as catalysts in polymn. of alkylene oxides in the presence of polyols.

THIS PAGE BLANK (USP 16)



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 100 01 779 A 1**

⑤① Int. Cl.⁷:
C 08 G 18/48
C 08 G 2/06
B 01 J 27/26
B 01 J 31/26

②① Aktenzeichen: 100 01 779.7
②② Anmeldetag: 18. 1. 2000
④③ Offenlegungstag: 19. 7. 2001

DE 100 01 779 A 1

⑦① Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦② Erfinder:
Baum, Eva, 01987 Schwarzheide, DE; Grosch,
Georg Heinrich, Dr., 67098 Bad Dürkheim, DE;
Harre, Kathrin, Dr., 01109 Dresden, DE; Winkler,
Jürgen, 01987 Schwarzheide, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤④ Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen
⑤⑦ Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen durch katalytische Anlage-
rung von Alkylenoxiden an H-funktionelle Startsubstan-
zen, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysatoren min-
destens eine Multimetallcyanid-Verbindung und minde-
stens eine saure Verbindung eingesetzt werden.

DE 100 01 779 A 1

Die Erfindung betrifft Multimetallcyanidverbindungen, deren Herstellung sowie deren Verwendung als Katalysatoren zur Herstellung von Polyetheralkoholen und die so hergestellten Polyetheralkohole.

Polyetheralkohole werden in großen Mengen zur Herstellung von Polyurethanen eingesetzt. Ihre Herstellung erfolgt zumeist durch katalytische Anlagerung von niederen Alkylenoxiden, insbesondere Ethylenoxid und Propylenoxid, an H-funktionelle Starter. Als Katalysatoren werden zumeist basische Metallhydroxide oder Salze verwendet, wobei das Kaliumhydroxid die größte praktische Bedeutung hat.

Bei der Synthese von Polyetheralkoholen mit langen Ketten und Hydroxylzahlen von ca. 26 bis ca. 60 mg KOH/g, wie sie besonders zur Herstellung von Polyurethan-Weichschäumen eingesetzt werden, kommt es bei fortschreitendem Kettenwachstum zu Nebenreaktionen, die zu Störungen im Kettenaufbau führen. Diese Nebenprodukte werden als ungesättigte Bestandteile bezeichnet und führen zu einer Beeinträchtigung der Eigenschaften der resultierenden Polyurethan-Materialien. Insbesondere haben diese ungesättigten Bestandteile, die eine OH-Funktionalität von 1 aufweisen, folgende Konsequenzen:

- Sie sind aufgrund ihres z. T. sehr niedrigen Molekulargewichtes flüchtig und erhöhen so den Gesamtgehalt an flüchtigen Bestandteilen im Polyetherpolyol und in den daraus hergestellten Polyurethanen, insbesondere Polyurethan-Weichschäumen.
- Sie wirken bei der Herstellung des Polyurethans als Kettenabbrecher, weil sie die Vernetzung des Polyurethans bzw. den Aufbau des Molekulargewichtes des Polyurethans verzögern bzw. verringern.

Es ist daher technisch sehr wünschenswert, die ungesättigten Bestandteile soweit als möglich zu vermeiden.

Ein Weg zur Herstellung von Polyetheralkoholen mit einem geringen Gehalt an ungesättigten Bestandteilen ist die Verwendung von Multimetallcyanidkatalysatoren, zumeist Zinkhexacyanometallaten, als Alkoxylierungskatalysatoren.

Es gibt eine große Zahl von Dokumenten, in denen die Herstellung von Polyetheralkoholen mittels derartiger Katalysatoren beschrieben wird. So wird in DD-A-203 735 und DD-A-203 734 die Herstellung von Polyetheralkoholen unter Verwendung von Zinkhexacyanocobaltat beschrieben. Durch Verwendung von Multimetallcyanidkatalysatoren kann der Gehalt an ungesättigten Bestandteilen im Polyetherpolyol auf ca. 0,003 bis 0,009 meq/g abgesenkt werden. Polyetheralkohole, bei deren Herstellung Kaliumhydroxid als Katalysator eingesetzt wurde, haben etwa die 10-fache Menge an ungesättigten Verbindungen, ca. 0,03 bis 0,03 meq/g.

Auch die Herstellung der Multimetallcyanidkatalysatoren ist bekannt. Üblicherweise erfolgt die Herstellung dieser Katalysatoren, indem Lösungen von Metallsalzen, wie Zinkchlorid, mit Lösungen von Alkali- oder Erdalkalimetallcyanometallaten, wie Kaliumhexacyanocobaltat, umgesetzt werden. Zur entstehenden Fällungssuspension wird in der Regel sofort nach dem Fällungsvorgang eine wassermischbare, Heteroatome enthaltende Komponente zugegeben. Diese Komponente kann auch bereits in einer oder in beiden Eduktlösungen vorhanden sein. Diese wassermischbare, Heteroatome enthaltende Komponente kann beispielsweise ein Ether, Polyether, Alkohol, Keton oder eine Mischung davon sein. Derartige Verfahren sind beispielsweise in US 3,278,457, US 3,278,458, US 3,278,459, US 3,427,256, US 3,427,334 und US 3,404,109 beschrieben.

Ein Nachteil bei der Verwendung von DMC-Katalysatoren besteht in ihrem schlechten Ansprungsverhalten, insbesondere bei der Verwendung von kurzkettigen Startsubstanzen, und in ihrer noch nicht immer ausreichenden katalytischen Aktivität.

Zur Verkürzung der Induktionsperiode wird US-A-5,391,722 ein zweistufiges Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen beschrieben. Dabei wird in einer ersten Stufe die Startsubstanz mittels eines sauren Katalysators mit Alkylenoxiden umgesetzt und dieses Zwischenprodukt in einer zweiten Stufe mittels DMC-Katalyse mit dem restlichen Alkylenoxid umgesetzt. Dabei kann der saure Katalysator auch ganz oder teilweise im Zwischenprodukt verbleiben. Nachteilig an diesem Verfahren ist, daß es sich hierbei um zwei Verfahrensschritte handelt. Selbst wenn der lewis-saure Katalysator im Polyol verbleiben kann, so ist das Polyol doch nach jeder Katalysatorzugabe zum Beispiel zu entwässern.

WO 99/14258 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen durch Anlagerung von Alkylenoxiden an hydroxylfunktionelle Startsubstanzen, bei dem zur Verbesserung des Reaktionsstarts der Startsubstanz, insbesondere Glyzerin, vor der Zugabe des DMC-Katalysators Säure zugesetzt wird, um die dort vorhandenen Spuren von basischen Substanzen zu neutralisieren. Der Kontakt der nicht mit Säure behandelten Startsubstanz mit dem DMC-Katalysator soll dabei unbedingt vermieden werden. Die Behandlung der Startsubstanz mit der Säure stellt einen zusätzlichen Verfahrensschritt dar, der sich nachteilig auf die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens auswirkt.

In EP-A-90 444 und EP-A-90 445 werden DMC-Katalysatoren mit verbesserter Aktivität sowie ihre Verwendung bei der Herstellung von Polyetheralkoholen beschrieben. Diese Katalysatoren enthalten neben der Multimetallcyanidverbindung ein weiteres Schwermetall-, insbesondere Zink-, Eisen- oder Kobaltsalz. Die Herstellung dieser Katalysatoren erfolgt, indem zunächst ein Metallsalz im Überschuß mit einem Hexacyanometallat umgesetzt wird, danach aus dem überschüssigen Metallsalz durch Basenzugabe das Metallhydroxid hergestellt und dieses danach mit Säure zu einem Salz umgesetzt wird. Dabei kann die Säure im Überschuß eingesetzt werden und danach im Katalysator verbleiben. Dieses Verfahren ist jedoch sehr aufwendig, und es kann zu Schädigungen des Katalysators führen.

Ein ähnliches Verfahren wird in WO 99/56874 beschrieben. Die bereits hergestellten Doppelmetallcyanid-Katalysatoren werden zur Umsetzung von Zinkhydroxid mit Brönsted-Säuren behandelt.

Im Detail werden in WO 99/56874 nicht kristalline DMC-Katalysatoren mit verbesserter Aktivität beschrieben, die ebenfalls neben der Multimetallcyanidverbindung ein weiteres Metallsalz enthalten und die über die Zwischenstufe eines Metallhydroxids, das mit Säure zum Salz umgesetzt wird, hergestellt werden. Mit diesen Katalysatoren soll eine mögliche Ausbildung einer hochmolekularen Flanke der Polyetheralkohole zurückgedrängt werden. Auch hier ist die Herstellung der Katalysatoren durch den zusätzlichen Verfahrensschritt umständlich.

Die Verwendung von nichtkristallinen Multimetallcyanidverbindungen hat im Gegensatz zur Verwendung von kristal-

linen Multimetalcyanidverbindungen den entscheidenden Nachteil, daß man mit Standard-Untersuchungsmethoden, wie der Röntgenbeugung, keine Aussage darüber bekommt, ob immer die gleiche Art an katalytisch aktiven Zentren in gleicher Zahl auf dem Katalysator vorhanden ist. Denn es ist ja den amorphen Systemen im Vergleich zu den kristallinen Systemen immanent, daß die amorphen Systeme keine langreichweitige Ordnung auf atomarer Ebene besitzen.

Bei kristallinen Systemen kann man dagegen, je nach Aufwand, sogar die dreidimensional periodische Struktur lösen und so genau feststellen, um welche Art von aktiven Zentren es sich handelt.

Die Bildung von hochmolekularen Polyethern mag durch das Vorhandensein von verschiedenen Arten an aktiven Zentren geschehen und ist somit den amorphen Katalysatoren im Gegensatz zu kristallinen Multimetalcyanidverbindungen immanent.

Ein besonderer Nachteil der in EP 90,444, EP 90,445 und WO 99/56874 beschriebenen Verfahren ist die nachträgliche Behandlung der Multimetalcyanidkatalysatoren mit Brönsted-Säuren.

Vorteilhafter dagegen ist es, die Multimetalcyanid-Katalysatoren entsprechend dem in EP 862,947 beschriebenen Verfahren herzustellen. Hier fällt als Nebenprodukt bei der Multimetalcyanid-Herstellung automatisch eine Brönsted-Säure an, die dann in-situ mögliche basische Zentren neutralisiert. Der Katalysator kann dann nach der Synthese komplett säurefrei gewaschen werden. Doch auch die katalytische Aktivität der nach diesem Verfahren hergestellten Multimetalcyanidverbindungen ist noch nicht für alle Einsatzfälle ausreichend.

Ein Nachteil von Polyetheralkoholen, die mittels Multimetalcyaniden als Katalysatoren hergestellt wurden und einen reinen Ethylenoxiddblock am Kettenende aufweisen, ist ihr geringerer Gehalt an primären Hydroxylgruppen als bei gleich aufgebauten Polyetheralkoholen, die mittels Kaliumhydroxid als Katalysator hergestellt wurden. Dies führt oft zu Problemen bei der Umsetzung der Polyetheralkohole zu Polyurethanen, so daß diese Polyetheralkohole nicht ohne weiteres an die Stelle von basisch katalysierten Polyetheralkoholen treten können.

Dieser Mangel kann durch Modifizierungen im Aufbau der Polyetheralkohole behoben werden, was jedoch nicht immer möglich ist.

Die Aufgabe der Erfindung bestand darin, ein Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen durch Anlagerung von Alkylenoxiden an H-funktionelle Startsubstanzen unter Verwendung von DMC-Katalysatoren zu entwickeln, das mit einer kurzen Induktionsperiode auskommt und das zu Polyetheralkoholen mit einem hohen Gehalt an primären Hydroxylgruppen führt, die problemlos in Polyurethansysteme eingearbeitet werden können.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß bei Verwendung eines Katalysatorsystems aus mindestens einer Multimetalcyanidverbindung und mindestens einer sauren Verbindung zur Anlagerung von Alkylenoxiden die Aktivität und das Ansprungsverhalten der DMC-Katalysatoren verbessert werden kann sowie Polyetheralkohole mit einem erhöhten Gehalt an primären Hydroxylgruppen entstehen.

Gegenstand der Erfindung ist demzufolge ein Verfahren zur Herstellung Polyetheralkoholen durch katalytische Anlagerung von Alkylenoxiden an II-funktionelle Startsubstanzen, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysatoren Multimetalcyanidverbindungen im Gemisch mit mindestens einer lewis-sauren Verbindung eingesetzt werden. Gegenstand der Erfindung sind weiterhin die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyetheralkohole sowie ihre Verwendung zur Herstellung von Polyurethanen.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von Multimetalcyanidverbindungen durch Umsetzung von mindestens einem Metallsalz mit mindestens einer Cyanometallverbindung in Anwesenheit mindestens einer sauren Verbindung oder einer Verbindung, die durch Einbau in die Multimetalcyanid-Struktur zu lewis-sauren Zentren führt, sowie die nach diesem Verfahren hergestellten Multimetalcyanidverbindungen.

Als saure Verbindungen im Sinne der Erfindung gelten sowohl Brönsted- als auch Lewissäuren, Säureanhydride sowie saure Salze.

Beispiele für Brönstedt-Säuren sind Mineralsäuren, beispielsweise Borsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure und Halogenwasserstoffsäuren, oder organische Säuren, wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure. Beispiele für Säureanhydride sind Boroxid, Stickoxide, Phosphoroxide und Schwefeloxide. Beispiele für saure Substanzen mit Metalloxoanionen, sind die Säuren der Chromate, Molybdate, Rhenate oder Wolframate, sowie die Heteropolysäuren der Wolframate und Molybdate.

Als Metallsalze können prinzipiell alle sauren Salze, insbesondere solche der genannten Säuren, verwendet werden.

Lewissäure Verbindungen sind zum Beispiel Bortrifluorid, Tetrafluoroborat, Alkyl- und/oder Arylborane, insbesondere solche bei denen die Alkyl- oder Arylreste elektronenziehende Substituenten, wie Halogenatome, insbesondere Fluor, oder Nitrogruppen aufweisen, Bor-Komplexe mit drei Koordinationsstellen zum Zentralatom Bor, Aluminium-Komplexe, bei denen das Zentralatom koordinativ ungesättigt bleibt, Salze der Trifluormethansulfonsäure mit Lanthanoidmetallen oder Metallen der III, Nebengruppe des Periodensystems, Verbindungen oder Komplexe von Elementen der 1. bis 8. Nebengruppe, sowie der 3. bis 6. Hauptgruppe, wobei bei den Komplexen das Zentralatom eine verringerte Koordinationszahl, insbesondere kleiner 6, vorzugsweise kleiner 5 und besonders bevorzugt kleiner 4 aufweist, beispielsweise Zink- und Cadmium-Verbindungen oder Komplexe mit Koordinationszahlen am Zentralatom Zink oder Cadmium kleiner gleich 4, sowie Chalkogenide, Halogenide oder Carboxylate der Metalle der 1. bis 8. Nebengruppe, beispielsweise Zirkon, Tantal, Wolfram oder Eisen.

Die sauren Verbindungen können sowohl einzeln als auch als Gemisch aus mindestens zwei unterschiedlichen Verbindungen eingesetzt werden.

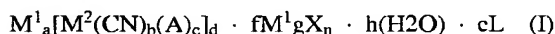
Die Multimetalcyanidverbindung und die saure Verbindung werden vorzugsweise als Gemisch zu der Startsubstanz gegeben, da die vorherige Abmischung und die Dosierung des Gemisches leichter zu bewerkstelligen und die Gefahr von Dosierfehlern geringer ist. Es ist jedoch prinzipiell auch möglich, erst die Multimetalcyanidverbindung und danach die saure Verbindung oder, alternativ, erst die saure Verbindung und danach die Multimetalcyanidverbindung zur Startsubstanz zu dosieren.

Die eingesetzten Menge an sauren Verbindungen bezogen auf die Menge an sauren Verbindungen und Multimetalcyanidverbindungen betragen 0,05 bis 99%, bevorzugt 0,1 bis 95%, insbesondere bevorzugt 0,5 bis 90%.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung erfolgt die Herstellung der Multimetalcyanidver-

bindung in Anwesenheit einer lewis-sauren Verbindung. Diese Ausführungsform wird unten genauer beschrieben.

Die für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzten nicht mit einer sauren Verbindung modifizierten Multimetallcyanidkatalysatoren, die gemeinsam mit sauren Verbindungen als Katalysatoren eingesetzt werden, haben zumeist die allgemeine Formel (I)



ist, wobei

M^1 ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Zn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Mo^{4+} ,

10 Mo^{6+} , Al^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Sr^{2+} , W^{4+} , W^{6+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , V^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} ,

M^2 ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Rh^{3+} , Ru^{2+} , Ir^{3+}

bedeuten und M^1 und M^2 gleich oder verschieden sind,

A ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Halogenid, Hydroxyd, Sulfat, Carbonat, Cyanid, Thiocyanat, Iso-

15 cyanat, Cyanat, Carboxylat, Oxalat oder Nitrat,

X ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Halogenid, Hydroxyd, Sulfat, Carbonat, Cyanid, Thiocyanat, Iso-

cyanat, Cyanat, Carboxylat, Oxalat oder Nitrat,

L ein mit Wasser mischbarer Ligand, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Alkohole Aldehyde, Ketone, Ether, Polyet-

20 her Ester, Harnstoffe, Amide, Nitrile, Lactone, Lactame und Sulfide,

bedeuten, sowie

a , b , c , d , g und n so ausgewählt sind, daß die Elektroneutralität der Verbindung gewährleistet ist, und

e die Koordinationszahl des Liganden, eine gebrochene oder ganze Zahl größer oder gleich 0, bedeutet,

f eine gebrochene oder ganze Zahl größer oder gleich 0

h eine gebrochene oder ganze Zahl größer oder gleich 0 bedeuten.

25 Die Herstellung dieser Verbindungen erfolgt nach allgemein bekannten Verfahren, indem man die wäßrige Lösung eines wasserlöslichen Metallsalzes mit der wäßrigen Lösung einer Hexacyanometallatverbindung, insbesondere eines Salzes oder einer Säure, im folgenden auch als Eduktlösungen bezeichnet, vereinigt und dazu während oder nach der Vereinigung einen wasserlöslichen Liganden gibt. Solche Katalysatoren sowie ihre Herstellung werden beispielsweise in EP 862,947 und DE 197 42 978 beschrieben.

30 Die für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzten mit einer lewis-sauren Verbindung modifizierten Multimetallcyanidkatalysatoren haben zumeist die allgemeine Formel (II)



35 ist, wobei

M^1 ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Zn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Mo^{4+} ,

Mo^{6+} , Al^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Sr^{2+} , W^{4+} , W^{6+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , V^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} ,

M^2 ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Rh^{3+} , Ru^{2+} , Ir^{3+}

40 bedeuten und M^1 und M^2 gleich oder verschieden sind,

A ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Halogenid, Hydroxyd, Sulfat, Carbonat, Cyanid, Thiocyanat, Iso-

cyanat, Cyanat, Carboxylat, Oxalat oder Nitrat,

X ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Halogenid, Hydroxyd, Sulfat, Carbonat, Cyanid, Thiocyanat, Iso-

45 cyanat, Cyanat, Carboxylat, Oxalat oder Nitrat,

L ein mit Wasser mischbarer Ligand, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Alkohole Aldehyde, Ketone, Ether, Polyet-

her Ester, Harnstoffe, Amide, Nitrile, Lactone, Lactame und Sulfide,

S mindestens eine lewis-saure Verbindung oder eine Verbindung ist, die bei Einbau in den Katalysator zu lewis-sauren Zentren im Katalysator führt,

bedeuten, sowie

50 a , b , c , d , g und n so ausgewählt sind, daß die Elektroneutralität der Verbindung gewährleistet ist, und

e die Koordinationszahl des Liganden, eine gebrochene oder ganze Zahl größer oder gleich 0, bedeutet,

f eine gebrochene oder ganze Zahl größer oder gleich 0

h eine gebrochene oder ganze Zahl größer oder gleich 0 bedeuten,

i eine gebrochene oder ganze Zahl größer null bedeutet.

55 Die modifizierten Multimetallcyanid-Katalysatoren werden durch Vereinigung der Lösungen eines wasserlöslichen Metallsalzes und einer Hexacyanometallatverbindung in Anwesenheit einer oben genannten lewis-sauren Verbindung oder in Gegenwart von Verbindungen, die im Katalysator eingebaut zu lewis-sauren Zentren führen, durchgeführt.

Verbindungen, die bei der Herstellung der modifizierten Multimetallcyanid-Katalysatoren zugesetzt werden können und die durch ihren partiellen Einbau, d. h. durch Einbau von Teilen der Verbindung in die Multimetallcyanidstruktur zu lewis-sauren Zentren führen können, sind zum Beispiel Halogenide oder oxohaltige Verbindungen von Elementen der 3. bis 5. Hauptgruppe, wie Borhalogenide, Borsäure oder Borester oder Phosphorhalogenide oder Phosphoroxhalogenide, ferner Halogenide, oxohaltige Verbindungen oder Carboxylate der Elemente der 1. bis 8. Nebengruppe.

Bei diesen Verbindungen wird dann nicht das ganze Eduktmolekül sondern nur ein Teil, z. B. das Boratom allein oder das Boratom mit ein oder zwei Substituenten in die Struktur der Multimetallcyanid-Verbindung eingebaut.

65 Bei einem bevorzugten Verfahren zur Herstellung dieser modifizierten Multimetallcyanid-Katalysatoren wird auf den Zusatz von wassermischbaren organischen Liganden, wie Alkoholen, verzichtet, das heißt, daß in der Summenformel Iie gleich null ist. Dies hat den großen Vorteil, daß diese Katalysatoren deutlich einfacher und reproduzierbarer hergestellt werden können. Ferner bringt der Verzicht auf den organischen Liganden eine deutliche Einsparung an Einsatzstoffko-

sten, sowie durch Wegfall der mehrmaligen Waschungen des Katalysators mit Waschflüssigkeiten, die einen steigenden Gehalt an organischem Liganden enthalten, deutliche Einsparungen der Fertigungskosten.

Bei dieser Verfahrensvariante sind Multimetalcyanid-Katalysatoren, die ein Röntgendiffraktogramm wie in DE 197 42 978 beschrieben, aufweisen, oder bei denen die Komponente X Carboxylat bedeutet, bevorzugt.

In einer weiteren speziellen Ausführungsform der modifizierten Multimetalcyanidkatalysatoren wird bei der Synthese ebenfalls auf die Verwendung von den üblichen bekannten organischen Liganden verzichtet. Stattdessen wird zur Beeinflussung der Partikelmorphologie ein morphologie-steuermes Agens, beispielsweise ein oberflächenaktiver Stoff zu gesetzt. Im Gegensatz zu den üblichen organischen Liganden sind diese oberflächenaktiven Stoffe in der Regel höhermolekular. Ferner werden sie nur in geringen Gehalten bis maximal 3 Gew.-%, bezogen auf die Fällsuspension, verwendet und nach der Synthese aus dem Katalysator in der Regel mit Wasser herausgewaschen.

Die für die Herstellung modifizierter Multimetalcyanid-Katalysatoren verwendeten lewis-sauren Verbindungen werden entweder einer oder beiden Eduktlösungen beigegeben oder kurz nach der Vereinigung der beiden Eduktlösungen der entstandenen Suspension hinzugefügt. Bezogen auf die Masse an Multimetalcyanidverbindung beträgt die eingesetzte Masse an sauren Verbindungen, sowie an Verbindungen, die durch Einbau in die Multimetalcyanid-Katalysatoren zu sauren Zentren führen, vorzugsweise zwischen 0,05 und 80 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 50 Gew.-% und besonders bevorzugt zwischen 0,5 und 30 Gew.-%.

Ferner ist es möglich, die Multimetalcyanid-Verbindung entweder beim Waschvorgang auf einer Filtereinheit, wie Filterpresse oder Filternutsche, oder beim Waschen durch Resuspendieren des Filterkuchens die Multimetalcyanidverbindung erneut mit einer Lösung der lewis-sauren Verbindungen zu behandeln.

In einer bevorzugten Ausführungsform weisen die modifizierten Multimetalcyanid-Katalysatoren ein monoklines Kristallsystem auf, wie es in DE 197 42 978 beschrieben ist.

Zur Herstellung von Polyetheralkoholen mittels der erfindungsgemäßen Katalysatoren ist im einzelnen folgendes zu sagen.

Als Alkylenoxide werden insbesondere Ethylenoxid und/oder Propylenoxid eingesetzt. Gemeinsam mit diesen Alkylenoxiden oder an Stelle von Propylenoxid können weitere Alkylenoxide eingesetzt werden, beispielsweise Butylenoxid, Styroloxid oder auch epoxidierte fette Öle, wie epoxidiertes Sojaöl. Die genannten Verbindungen können einzeln oder in Form von beliebigen Mischungen untereinander eingesetzt werden.

Als Startsubstanzen kommen insbesondere Alkohole mit einer Funktionalität im Bereich zwischen 1 und 8 zum Einsatz. Als höherfunktionelle Startsubstanzen werden insbesondere Zuckeralkohole, beispielsweise Sorbit, Hexit und Sucrose, eingesetzt. Zumeist kommen jedoch zwei- und/oder dreifunktionelle Alkohole oder Wasser, entweder als Einzelsubstanz oder als Gemisch aus mindestens 2 der genannten Startsubstanzen, zum Einsatz. Beispiele für zweifunktionelle Startsubstanzen sind Ethylenglykol, Diethylenglykol, Propylenglykol, Dipropylenglykol, Butandiol-1,4 und Pentandiol-1,5. Beispiele für dreifunktionelle Startsubstanzen sind Trimethylolpropan, Pentaerythrit und insbesondere Glycerin. Die Startsubstanzen können auch in Form von Alkoxyaten, insbesondere solchen mit einem Molekulargewicht M_w im Bereich von 62 bis 15000 g/mol, zum Einsatz kommen. Diese Alkoxyate können in einem gesonderten Verfahrensschritt hergestellt werden, wobei zu ihrer Herstellung auch andere Katalysatoren als Multimetalcyanidverbindungen, beispielsweise Alkalihydroxide, zum Einsatz kommen können. Bei der Verwendung von Alkalihydroxiden zur Herstellung der Alkoxyate ist es notwendig, den Katalysator nahezu vollständig zu entfernen, da Alkalihydroxide die Multimetalcyanidkatalysatoren deaktivieren können. Der Vorteil der Verwendung von Alkoxyaten als Startsubstanzen liegt im schnelleren Anspringen der Reaktion, nachteilig ist die Einführung eines zusätzlichen Verfahrensschrittes sowie, wie ausgeführt, gegebenenfalls die aufwendige Reinigung des Alkoxyates.

Die erfindungsgemäßen Polyetheralkohole haben zumeist eine Funktionalität von 1 bis 8, vorzugsweise 2 bis 4 und insbesondere 2 bis 3 und ein Äquivalentgewicht von größer 500 g/mol.

Zu Beginn der Umsetzung wird die Startsubstanz vorgelegt und, soweit notwendig, Wasser und andere leicht flüchtige Verbindungen entfernt. Dies erfolgt zumeist durch Destillation, vorzugsweise unter Vakuum. Dabei kann die erfindungsgemäße Katalysatormischung bereits in der Startsubstanz vorhanden sein, es ist jedoch auch möglich, die Katalysatormischung erst nach der Behandlung der Startsubstanz zuzusetzen. Bei der letztgenannten Variante wird die Katalysatormischung thermisch weniger belastet. Die Bestandteile der erfindungsgemäßen Katalysatormischung können dabei einzeln nacheinander oder als Gemisch zur Startsubstanz dosiert werden. Vor der Dosierung der Alkylenoxide ist es üblich, den Reaktor zu inertisieren, um unerwünschte Reaktionen der Alkylenoxide mit Sauerstoff zu vermeiden. Danach erfolgt die Dosierung der Alkylenoxide, wobei die Anlagerung in der oben beschriebenen Weise durchgeführt wird. Die Anlagerung der Alkylenoxide erfolgt zumeist bei Drücken im Bereich von 0,01 bar und 10 bar und Temperaturen im Bereich von 50 bis 200°C, vorzugsweise 90 bis 150°C. Es hat sich gezeigt, daß die Geschwindigkeit, mit der die Alkylenoxide dosiert werden, ebenfalls einen Einfluß auf die Reaktivität der entstehenden Polyetheralkohole hat. Je schneller die Alkylenoxide dosiert werden, desto höher ist die Reaktivität der resultierenden Polyetheralkohole.

Die erfindungsgemäße Katalysatormischung wird zumeist in einer Menge von kleiner 1 Gew.-%, vorzugsweise in einer Menge von kleiner 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von kleiner 1000 ppm und insbesondere in einer Menge von kleiner 500 ppm, jeweils bezogen auf das Gewicht des Polyetheralkohols, eingesetzt.

Die Herstellung der Polyetheralkohole durch Anlagerung von Alkylenoxiden an H-funktionelle Startsubstanzen mittels der erfindungsgemäßen Katalysatoren kann kontinuierlich oder batchweise durchgeführt werden. Nach Beendigung der Umsetzung werden die nicht umgesetzten Monomeren und leichtflüchtige Verbindungen aus der Reaktionsmischung entfernt, üblicherweise mittels Destillation. Der Katalysator kann im Polyetheralkohol verbleiben, üblicherweise wird er jedoch entfernt, beispielsweise mittels Filtration.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß bei Verwendung der erfindungsgemäßen Katalysatorkombination oder bei Verwendung der erfindungsgemäß modifizierten Multimetalcyanid-Katalysatoren neben einer Erhöhung des Gehalts an primären Hydroxylgruppen im Polyetheralkohol die Alkoxylierungsreaktion wesentlich schneller anspringt als bei der Verwendung von reinem Multimetalcyanid-Katalysator. Außerdem ist es bei Verwendung der erfindungsgemäßen Katalysatorkombination einfacher, am Kettenende des Polyetheralkohols einen reinen Ethylenoxidendblock anzulagern.

Die so hergestellten Polyetheralkohole haben eine enge Molgewichtsverteilung.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyetheralkohole werden vorzugsweise mit Polyisocyanaten zu Polyurethanen, bevorzugt zu Polyurethan-Schaumstoffen und thermoplastischen Polyurethanen, insbesondere zu Polyurethan-Weichschaumstoffen, umgesetzt. Dabei können die erfindungsgemäßen Polyetheralkohole einzeln, als Gemisch aus mindestens zwei erfindungsgemäßen Polyetheralkoholen oder im Gemisch mit anderen Verbindungen mit mindestens zwei aktiven Wasserstoffatomen eingesetzt werden.

Als Polyisocyanate kommen hierbei alle Isocyanate mit zwei oder mehreren Isocyanatgruppen im Molekül zum Einsatz. Dabei können sowohl aliphatische Isocyanate, wie Hexamethylendiisocyanat (HDI) oder Isophorondiisocyanat (IPDI), oder vorzugsweise aromatische Isocyanate, wie Toluylendiisocyanat (TDI), Diphenylmethandiisocyanat (MDI) oder Mischungen aus Diphenylmethandiisocyanat und Polymethylenpolyphenylenpolyisocyanaten (Roh-MDI) verwendet werden. Es ist auch möglich, Isocyanate einzusetzen, die durch den Einbau von Urethan-, Uretidion-, Isocyanurat-, Allophanat-, Uretonimin- und anderen Gruppen modifiziert wurden, sogenannte modifizierte Isocyanate.

Als Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen, die im Gemisch mit den erfindungsgemäßen Polyetheralkoholen eingesetzt werden, können Amine, Mercaptane, vorzugsweise jedoch Polyole verwendet werden. Unter den Polyolen haben die Polyetherpolyole und die Polyesterpolyole die größte technische Bedeutung. Die zur Herstellung von Polyurethanen eingesetzten Polyetherpolyole werden zumeist durch basisch katalysierte Anlagerung von Alkylenoxiden, insbesondere Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, an H-funktionelle Startsubstanzen hergestellt. Polyesterpolyole werden zumeist durch Veresterung von mehrfunktionellen Carbonsäuren mit mehrfunktionellen Alkoholen hergestellt.

Zu den Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen gehören auch die Kettenverlängerer und/oder Vernetzer, die gegebenenfalls mit eingesetzt werden können. Dabei handelt es sich um mindestens zwei-funktionelle Amine und/oder Alkohole mit Molekulargewichten im Bereich von 60 bis 400.

Als Treibmittel wird zumeist Wasser und bei der Reaktionstemperatur der Urethanreaktion gasförmige, gegenüber den Ausgangsstoffen der Polyurethane inerte Verbindungen, sogenannte physikalisch wirkende Treibmittel, sowie Gemische daraus eingesetzt. Als physikalisch wirkende Treibmittel werden Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, halogenierte Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, Ketone, Acetale, Ether, Inertgase wie Kohlendioxid und/oder Edelgase eingesetzt.

Als Katalysatoren werden insbesondere Aminverbindungen und/oder Metallverbindungen, insbesondere Schwermetallsalze und/oder metallorganische Verbindungen, eingesetzt. Insbesondere werden als Katalysatoren bekannte tertiäre Amine und/oder mit organische Metallverbindungen verwendet.

Als Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe werden beispielsweise Trennmittel, Flammenschutzmittel, Farbstoffe, Füllstoffe und/oder Verstärkungsmittel verwendet.

In der Technik ist es üblich, alle Einsatzstoffe mit Ausnahme der Polyisocyanate zu einer sogenannten Polyolkomponente zu vermischen und diese mit den Polyisocyanaten zum Polyurethan umzusetzen.

Die Herstellung der Polyurethane kann nach dem sogenannten one-shot-Verfahren oder nach dem Prepolymerverfahren erfolgen. Die Polyurethan-Weichschaumstoffe können sowohl Blockschäume als auch Formschäume sein.

Eine Übersicht über die Einsatzstoffe für die Herstellung von Polyurethanen sowie die dazu angewendeten Verfahren findet sich beispielsweise im Kunststoffhandbuch, Band 7 "Polyurethane", Carl-Hanser-Verlag München Wien, 1. Auflage 1966, 2. Auflage 1983 und 3. Auflage 1993.

Die Erfindung soll an nachfolgenden Beispielen näher erläutert werden:

Beispiel 1 (Vergleich)

130 g eines Polypropylenglykols mit einem Molekulargewicht M_w von 400 g/mol wurden mit 0,05 g eines Doppelmetallcyanidkatalysators in einem Rührautoklaven 2 Stunden bei 110°C und 3 mbar evakuiert. Danach wurden bei 130°C in 5 Minuten 70 g Propylenoxid mit einem Stickstoffvordruck von 10 bar zudosiert. Der gleichzeitige Anstieg von Temperatur und Druck wurde als Anspringszeit registriert. Nach dem vollständigen Abreagieren des Propylenoxids, erkennbar am Absinken des Drucks auf ein konstantes Niveau, wurde der Polyetheralkohol aus dem Autoklaven abgelassen, filtriert und geprüft.

Die Anspringszeit sowie die Kennwerte des Polyetheralkohols sind in Tabelle 1 festgehalten.

Beispiel 2

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1, jedoch wurde als Katalysator zusätzlich 0,1 g Ameisensäure (90 Gew.-% in Wasser gelöst) zugegeben.

Die Anspringszeit sowie die Kennwerte des Polyetheralkohols sind in Tabelle 1 festgehalten.

Beispiel 3

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1, jedoch wurde als Katalysator zusätzlich 1,0 g Bortrifluorid-Etherat zugegeben. Die Anspringszeit sowie die Kennwerte des Polyetheralkohols sind in Tabelle 1 festgehalten.

Beispiel 4

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1, jedoch wurde als Katalysator 0,01 g des Doppelmetallcyanidkatalysators und 2,0 g Bortrifluorid-Etherat zugegeben, und die Anlagerung des Propylenoxids wurde bei 80°C durchgeführt.

Die Anspringszeit sowie die Kennwerte des Polyetheralkohols sind in Tabelle 1 festgehalten.

Tabelle 1

Beispiel	1 (V)	2	3	4
Anspringszeit [min]	6	5	5	5
Hydroxylzahl [mgKOH/g]	185	188	188	187
Gehalt an primären Hydroxylgruppen [%]	7	7	21	37

Beispiel 5 (Vergleich)

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1, jedoch wurden an Stelle des Polypropylenglykols 130 g propoxyliertes Glycerin mit einem Molekulargewicht M_w von 420 eingesetzt.

Die Anspringszeit sowie die Kennwerte des Polyetheralkohols sind in Tabelle 2 festgehalten.

Beispiel 6

Es wurde verfahren wie in Beispiel 5, jedoch wurde als Katalysator zusätzlich 0,1 g Ameisensäure (90 Gew.-% in Wasser gelöst) zugegeben.

Die Anspringszeit sowie die Kennwerte des Polyetheralkohols sind in Tabelle 2 festgehalten.

Beispiel 7

Es wurde verfahren wie in Beispiel 5, jedoch wurde als Katalysator zusätzlich 1,0 g Bortrifluorid-Etherat zugegeben.

Die Anspringszeit sowie die Kennwerte des Polyetheralkohols sind in Tabelle 2 festgehalten.

Beispiel 8

Es wurde verfahren wie in Beispiel 5, jedoch wurde als Katalysator 0,01 g des Doppelmetallcyanidkatalysators und 2,0 g Bortrifluorid-Etherat zugegeben und die Propylenoxidanlagerung bei 80°C durchgeführt.

Die Anspringszeit sowie die Kennwerte des Polyetheralkohols sind in Tabelle 2 festgehalten.

Tabelle 2

Beispiel	5 (V)	6	7	8
Anspringszeit [min]	15	10	5	5
Hydroxylzahl [mgKOH/g]	272	275	273	274
Gehalt an primären Hydroxylgruppen [%]	6	7	21	35

Beispiel 9 (Vergleich)

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1, jedoch wurden an Stelle des Polypropylenglykols 130 g propoxyliertes Ethylen-glykol mit einem Molekulargewicht M_w von 250 und als Katalysator 0,1 g des Doppelmetallcyanidkatalysators eingesetzt.

Die Anspringszeit sowie die Kennwerte des Polyetheralkohols sind in Tabelle 3 festgehalten.

Beispiel 10

Es wurde verfahren wie in Beispiel 9, jedoch wurde als Katalysator zusätzlich 0,1 g Phosphorsäure (90 Gew.-% in Wasser gelöst) zugegeben.

Die Anspringszeit sowie die Kennwerte des Polyetheralkohols sind in Tabelle 2 festgehalten.

Beispiel 11

Es wurde verfahren wie in Beispiel 9, jedoch wurde als Katalysator zusätzlich 0,1 g Schwefelsäure (98 Gew.-% in Wasser gelöst) zugegeben.

Die Anspringszeit sowie die Kennwerte des Polyetheralkohols sind in Tabelle 3 festgehalten.

Beispiel 12

Es wurde verfahren wie in Beispiel 9, jedoch wurde als Katalysator 0,01 g des Doppelmetallcyanidkatalysators und 2,0 g Bortrifluorid-Etherat zugegeben und die Propylenoxidanlagerung bei 80°C durchgeführt.

Die Anspringszeit sowie die Kennwerte des Polyetheralkohols sind in Tabelle 3 festgehalten.

Tabelle 3

Beispiel	9 (V)	10	11	12
Ansprungszeit [min]	30	15	15	5
Hydroxylzahl [mgKOH/g]	287	285	286	287
Gehalt an primären Hydroxylgruppen [%]	6	7	7	35

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen durch katalytische Anlagerung von Alkylenoxiden an H-funktionelle Startsubstanzen, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Katalysatoren mindestens eine Multimetalcyanid-Verbindung und mindestens eine saure Verbindung eingesetzt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die sauren Verbindungen in einer Menge von 0,05 bis 99 Gew.-%, bezogen auf die Summe des Gewichts der Multimetalcyanidverbindung und der sauren Verbindung, eingesetzt wird.

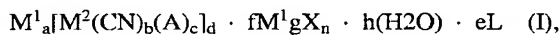
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die sauren Verbindungen in einer Menge von 0,1 bis 95 Gew.-%, bezogen auf die Summe des Gewichts der Multimetalcyanidverbindung und der sauren Verbindung, eingesetzt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die sauren Verbindungen in einer Menge von 0,5 bis 90 Gew.-%, bezogen auf die Summe des Gewichts der Multimetalcyanidverbindungen und der sauren Verbindung, eingesetzt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung aus mindestens einer Multimetalcyanid-Verbindung und mindestens einer sauren Verbindung in einer Menge von kleiner 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Polyetheralkohols, eingesetzt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Multimetalcyanidverbindungen und die sauren Verbindungen einzeln nacheinander oder als Gemisch der Startsubstanz zugesetzt werden.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Multimetalcyanid-Verbindungen solche der allgemeinen Formel (I)



wobei

M^1 ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Zn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Nb^{2+} , Co^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Mo^{4+} , Mo^{6+} , Al^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Sr^{2+} , W^{4+} , W^{6+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , V^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} ,

M^2 ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Isr^{2+} , Mn^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Rh^{3+} , Ru^{2+} , Ir^{3+}

bedeuten und M^1 und M^2 gleich oder verschieden sind,

A ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Halogenid, Hydroxyd, Sulfat, Carbonat, Cyanid, Thiocyanat, Isocyanat, Cyanat, Carboxylat, Oxalat oder Nitrat,

X ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Halogenid, Hydroxyd, Sulfat, Carbonat, Cyanid, Thiocyanat, Isocyanat, Cyanat, Carboxylat, Oxalat oder Nitrat,

L ein mit Wasser mischbarer Ligand, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Alkohole Aldehyde, Ketone, Ether, Polyether Ester, Harnstoffe, Amide, Nitrile, Lactone, Lactame und Sulfide, bedeuten, sowie

a, b, c, d, g und n so ausgewählt sind, daß die Elektroneutralität der Verbindung gewährleistet ist, und

e die Koordinationszahl des Liganden, eine ganze oder gebrochene Zahl größer oder gleich 0 bedeutet

f eine gebrochene oder ganze Zahl größer oder gleich 0

h eine gebrochene oder ganze Zahl größer oder gleich 0 bedeuten, eingesetzt werden.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als saure Verbindungen Brönstedt-Säuren, Lewis-Säuren, Säureanhydride, saure Salze oder Mischungen aus mindestens zwei der genannten Verbindungen eingesetzt werden.

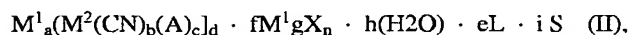
9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischungen aus mindestens einer Multimetalcyanid-Verbindung und mindestens einer lewis-sauren Verbindung durch die Herstellung der Multimetalcyanid-Verbindungen in Anwesenheit der lewis-sauren Verbindungen hergestellt werden.

10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkylenoxide Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid sowie Mischungen aus mindestens zwei der genannten Alkylenoxide eingesetzt werden.

11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß am Ende der Polyetherkette Ethylenoxid angelagert wird.

12. Polyetheralkohole, herstellbar nach einem der Ansprüche 1 bis 11.

13. Katalysator zur Herstellung von Polyetheralkoholen durch katalytische Anlagerung von Alkylenoxiden an H-funktionelle Startsubstanzen, gezeichnet durch die allgemeine Formel (II):



wobei

M¹ ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Zn²⁺, Fe²⁺, Co³⁺, Ni²⁺, Mn²⁺, Co²⁺, Sn²⁺, Pb²⁺, Mo⁴⁺, Mo⁶⁺, Al³⁺, V⁴⁺, V⁵⁺, Sr²⁺, W⁴⁺, W⁶⁺, Cr²⁺, Cr³⁺, Cd²⁺, Hg²⁺, Pd²⁺, Pt²⁺, V²⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Ba²⁺, Cu²⁺,

M² ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Fe²⁺, Fe³⁺, Co²⁺, Co³⁺, Mn²⁺, Mn³⁺, V⁴⁺, V⁵⁺, Cr²⁺, Cr³⁺, Rh³⁺, Ru²⁺, Ir³⁺ 5

bedeuten und M¹ und M² gleich oder verschieden sind,

A ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Halogenid, Hydroxyd, Sulfat, Carbonat, Cyanid, Thiocyanat, Isocyanat, Cyanat, Carboxylat, Oxalat oder Nitrat,

X ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Halogenid, Hydroxyd, Sulfat, Carbonat, Cyanid, Thiocyanat, Isocyanat, Cyanat, Carboxylat, Oxalat oder Nitrat, 10

L ein mit Wasser mischbarer Ligand, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Alkohole Aldehyde, Ketone, Ether, Polyether Ester, Harnstoffe, Amide, Nitrile, Lactone, Lactame und Sulfide,

S mindestens eine lewis-saure Verbindung oder eine Verbindung ist, die bei Einbau in den Katalysator zu lewis-sauren Zentren im Katalysator führt, ist, 15

sowie

a, b, c, d, g und n so ausgewählt sind, daß die Elektroneutralität der Verbindung gewährleistet ist, und e die Koordinationszahl des Liganden, eine gebrochene oder ganze Zahl größer oder gleich 0, bedeutet,

f eine gebrochene oder ganze Zahl größer oder gleich 0

h eine gebrochene oder ganze Zahl größer oder gleich 0 bedeuten, 20

i eine gebrochene oder ganze Zahl größer null bedeutet.

14. Verfahren zur Herstellung von Multimetallcyanid-Verbindungen der allgemeinen Formel (II), dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung mindestens eines Metallsalzes mit der Lösung mindestens einer Hexacyanometallatverbindung vereinigt und diese Vereinigung in Gegenwart mindestens einer lewis-sauren Verbindung oder einer Verbindung, die bei Einbau in den Katalysator zu lewis-sauren Zentren im Katalysator führt, durchgeführt wird. 25

15. Multimetallcyanidverbindungen herstellbar nach Anspruch 14.

16. Verwendung von Mischungen aus Multimetallcyanidverbindungen und sauren Verbindungen und/oder von Multimetallcyanid-Verbindungen der allgemeinen Formel (II) als Katalysatoren zur Herstellung von Polyetheralkoholen. 30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

THIS PAGE BLANK (USPTO)